

L1 ANSWER 1 OF 2 HCA COPYRIGHT 2008 ACS on STN

AN 66:28642 HCA Full-text

OREF 66:5439a,5442a

TI Preparation of glycidol from glycerol monochlorohydrin

IN Krause, Horst Juergen

PA Henkel und Cie. G.m.b.H.

SO Ger., 3 pp.

CODEN: GWXXAW

DT Patent

LA German

FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	DE 1226554		19661013	DE 1964-H52903	19640606 <--

GI For diagram(s), see printed CA Issue.

AB Glycidol (I) is prepared in good yield by dehydrochlorinating glycerol monochlorohydrin (II) with K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in a polar solvent. Thus, to 165.8 g. II and 500 ml. acetone at 60° was added 228 g. powdered anhyd, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. After 10 min. at 60° the mixture was cooled to 20° in 2 min. and filtered to recover KCl (75.3% of theory). Distillation of the filtrate gave 81 g. I, b<sub>12</sub> 60-6°. The residue, containing II, could be recycled. A mixture of 332 g. II in. 1 l. CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> with 456 g. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> was refluxed 2 hrs. to give 243 g. I. A similar reaction of 331 g. II and 350 g. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in 1 l. acetone in 1 hr. at 60° gave only a 5% yield of I.



# AUSLEGESCHRIFT

## 1 226 554

Nummer: 1 226 554  
 Aktenzeichen: H 52903 IV b/12 o  
 Anmeldetag: 6. Juni 1964  
 Auslegetag: 13. Oktober 1966

### 1

Es ist bekannt, aus Glycerinmonochlorhydrin durch Abspaltung von Chlorwasserstoff Glycid herzustellen. Dabei kann man zur Abspaltung des Chlorwasserstoffs alkoholische oder wäßrige Alkalilauge verwenden. Im letzteren Fall muß man das entstandene Glycid ausäthern und anschließend fraktioniert destillieren. Es ist auch bekannt, Glycid durch Behandlung von in wasserfreiem Äther gelösten Glycerinmonochlorhydrinen mit metallischem Natrium herzustellen. Nach einer Stunden dauernden Reaktion wird vom gebildeten Kochsalz abfiltriert und der Rückstand destilliert.

Man hat auch schon die Chlorwasserstoffabspaltung beim Glycerinmonochlorhydrin mittels Soda unter Zusatz von Gips als wasserbindendes Mittel durchgeführt. Dabei wurde jedoch nicht mehr als etwa 40% der Theorie an Glycid erhalten, da vermutlich in erheblichem Umfang polymeres Glycid entstand.

Versuche, die bekannte Reaktion zwischen Monochlorhydrin und Soda ohne Gipszusatz, welche bei 60 bis 80°C auf dem Wasserbad durchgeführt, nur Glycerin liefert, in Aceton bei 60°C vorzunehmen, ergaben nur eine minimale Umsetzung.

Somit erwiesen sich sowohl Soda allein als auch Soda in Verbindung mit Gips als ungeeignet, um auf rationelle Weise aus Glycerinmonochlorhydrin Glycid herzustellen.

Schließlich ist es bekannt, Glycid unter Einwirken eines Überschusses von Äthylenoxyd auf Glycerinchlorhydrin herzustellen. Diese Umsetzung muß auf Grund der leichten Flüchtigkeit des Äthylenoxyds in Druckgefäßen durchgeführt werden, dauert relativ lange und stellt eine Gleichgewichtsreaktion dar, die auch rückläufig verlaufen kann.

Es wurde nun ein neues Verfahren zum Herstellen von Glycid aus Glycerinmonochlorhydrin durch Chlorwasserstoffabspaltung mittels alkalisch wirkender Verbindungen gefunden, welches in kurzer Zeit ohne Einwirkung von Überdruck verhältnismäßig hohe Ausbeuten an Glycid liefert. Dieses Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkendes Mittel trockenes Kaliumcarbonat verwendet und in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels von hoher Dielektrizitätskonstante arbeitet.

Vorzugsweise soll auf 1 Mol Glycerinmonochlorhydrin wenigstens 1 Mol, insbesondere wenigstens 1,2 Mol, Kaliumcarbonat eingesetzt werden.

Als Ausgangsmaterial verwendet man Glycerinmonochlorhydrin, insbesondere das  $\alpha$ -Glycerinchlorhydrin. Es ist aber auch möglich,  $\beta$ -Glycerinchlorhydrin einzusetzen oder Gemische von  $\alpha$ -Glycerin- und  $\beta$ -Glycerinchlorhydrin zu verwenden.

### Verfahren zur Herstellung von Glycid aus Glycerinmonochlorhydrin

#### Anmelder:

Henkel & Cie. G. m. b. H.,  
 Düsseldorf-Holthausen, Henkelstr. 67

#### Als Erfinder benannt:

Dipl.-Chem. Dr. Horst-Jürgen Krause,  
 Düsseldorf-Holthausen

--

### 2

Das Kaliumcarbonat soll trocken sein und wird zweckmäßig als Pulver eingesetzt. Die Verwendung von wesentlich größeren Mengen als 1,2 Mol Kaliumcarbonat auf 1 Mol Glycerinmonochlorhydrin ist nicht erforderlich. Ein Überschuß, z. B. von 2 bis 3 Mol  $K_2CO_3$  auf 1 Mol Glycerinchlorhydrin, kann verwendet werden, da er die Reaktion nicht stört.

Als Lösungsmittel für das vorliegende Verfahren verwendet man wasserfreie organische Lösungsmittel, welche unter den Reaktionsbedingungen gegenüber dem Glycerinmonochlorhydrin, dem Glycid und dem Kaliumcarbonat indifferent sind. Sie sollen eine hohe Dielektrizitätskonstante aufweisen und sowohl Glycerinmonochlorhydrin als auch Glycid gut lösen. Der Siedepunkt der Lösungsmittel soll zweckmäßig um wenigstens etwa 20°C unterhalb oder oberhalb von 163°C, dem Siedepunkt des Glycids unter Normaldruck, liegen, um Lösungsmittel und Glycid durch Destillation leicht trennen zu können. Die Lösungsmittel werden in solchen Mengen verwendet, daß noch gut rührfähige bzw. gut pumpfähige Mischungen entstehen. Geeignete Lösungsmittel sind z. B. niedere Ketone, wie Aceton oder Methyläthylketon, oder chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform und Dichloräthan, ferner Acetonitril, weiter Äther, wie der Dimethyläther oder der Diäthyläther des Diäthylenglykols. Vorzugsweise verwendet man Aceton oder Methylenchlorid. Die genannten Lösungsmittel werden, bevor sie eingesetzt werden, in bekannter Weise getrocknet.

Das heterogene Reaktionsgemisch wird zweckmäßig während der Umsetzung bewegt, beispielsweise

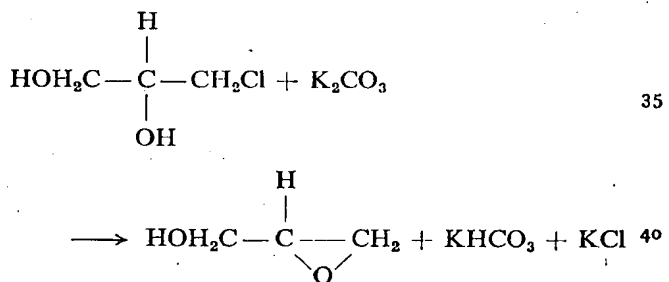
609 670/419

durch Rühren oder Umpumpen, um ein Zusammenbacken des Kaliumcarbonats bzw. des während der Reaktion entstehenden Salzgemisches zu verhindern.

Man führt das erfindungsgemäße Verfahren bei Temperaturen zwischen etwa 40 und 120°C, insbesondere 40 und 80°C, durch und benötigt dann Reaktionszeiten zwischen etwa 2 Stunden und wenigen Minuten bzw. Bruchteile von Minuten. Bei tieferen Temperaturen werden die Reaktionszeiten für die Praxis zu lang, und bei höheren Temperaturen steigt die Tendenz zur Bildung von Nebenprodukten, wie polymeren Glycidverbindungen.

Die Reaktion kann sowohl chargenweise als auch kontinuierlich durchgeführt werden. Die letztere Reaktionsführung ist vorteilhaft, und es ist in diesem Fall oft zweckmäßig, die Reaktion nicht vollständig ablaufen zu lassen; sondern bei einem etwa 70%igen Umsetzungsgrad abzubrechen. Das nicht verbrauchte Glycerinmonochlorhydrin kann ohne weiteres wieder eingesetzt werden. Auf diese Weise kann praktisch das Chlorhydrin quantitativ in Glycid übergeführt werden.

Zur Aufarbeitung der bei dem erfindungsgemäßen Verfahren anfallenden Gemische wird vom gebildeten Salz abfiltriert und das Glycid durch Destillation vom Lösungsmittel und nicht umgesetzten Glycerinmonochlorhydrin getrennt. Der Umsetzungsgrad ist leicht aus dem Chlorgehalt des entstandenen Salzgemisches zu berechnen, da die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:



Das Glycid fällt bereits bei der ersten Destillation in hoher Reinheit an und weist fast den theoretischen Epoxydsauerstoffgehalt auf.

### Beispiel 1

In einem mit Rührer ausgestatteten Glasgefäß wurden 165,8 g Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin (1,5 Mol) in 500 ml wasserfreiem Aceton gelöst und auf 60°C erwärmt. Zu dieser Lösung wurden unter kräftigem Rühren 228 g trockenes feingepulvertes Kaliumcarbonat (1,65 Mol) auf einmal hinzugefügt. Die Mischung wurde weitere 10 Minuten bei 60°C gerührt und anschließend innerhalb von 2 Minuten auf 20°C abgekühlt. Es wurde abfiltriert und mit Aceton nachgewaschen. Der feste Rückstand, welcher aus einer Mischung von Kaliumchlorid, Kaliumcarbonat und überschüssigem Kaliumcarbonat bestand, wurde getrocknet und der Gehalt an Kaliumchlorid bestimmt. Daraus ergab sich ein Umsatz von 75,3%.

Nach Abtreiben des als Lösungsmittel verwendeten Acetons wurde der Rückstand fraktioniert destilliert. Es wurden 81 g Glycid (Siedepunkt bei 12 Torr 60 bis 66°C) erhalten. Das entspricht, bezogen auf den Umsatz, 98% der Theorie. Das nicht umgesetzte

Glycerinmonochlorhydrin wurde bei der Destillation zurückerhalten und kann erneut in die Reaktion eingesetzt werden.

### Beispiel 2

In einen mit Rührer und Rückflußkühler ausgestatteten Reaktionskolben aus Glas wurden zu einer Lösung von 332 g Glycerin- $\alpha$ -monochlorhydrin in 1 l trockenem Methylenchlorid auf einmal 456 g trockenes, feingepulvertes Kaliumcarbonat gegeben. Unter ständigem Rühren wurde 2 Stunden unter Rückfluß erwärmt. Dann wurde, wie im Beispiel 1 beschrieben, das Salz abgetrennt, gewaschen, getrocknet und der Umsetzungsgrad zu 91,5% ermittelt.

Das Filtrat wurde destilliert. Bei einem Druck von 12 Torr und 60 bis 66°C wurden 243 g Glycid erhalten. Das entspricht 91% der Theorie, bezogen auf den Umsatz. Nicht umgesetztes Glycerinmonochlorhydrin wurde zurückgewonnen.

### Vergleichsversuch A

In einem 1/4 l fassenden Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehen war, wurde eine Mischung aus je 110 g Glycerinmonochlorhydrin, wasserfreier Soda und Gips in einem Wasserbad unter Rühren 1/2 Stunde bei 80°C gehalten. Anschließend wurde während 4 Stunden aus dem Gemisch bei einem Vakuum von 16 Torr 38,5 g Glycid abdestilliert. Der Gehalt an Epoxydsauerstoff des erhaltenen Produkts betrug 17%. Daraus berechnet sich die Ausbeute an reinem Glycid (Epoxydsauerstoff 21,6%) zu 39% der Theorie, entsprechend 29 g.

In einer Probe des Salzgemisches wurde der Chloridgehalt zu 13,5% ermittelt. Daraus kann auf einen vollständigen Umsatz des organisch gebundenen Chlors geschlossen werden.

Das bei der Reaktion erhaltene Salzgemisch wurde noch 12 Stunden im Soxhlett mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Abdestillieren des Methylenchlorids wurden 15,5 g einer viskosen Flüssigkeit mit einer Epoxydzahl von 1,02% erhalten. Es handelt sich dabei um niedermolekulares, polymeres Glycid.

### Vergleichsversuch B

In einem 2 l fassenden Dreihalskolben, welcher mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler versehen war, wurde eine Mischung aus 331 g Glycerinmonochlorhydrin (3 Mol), 350 g wasserfreiem Natriumcarbonat (3,3 Mol) und 1 l Aceton unter kräftigem Rühren 1 Stunde lang auf 60°C erwärmt.

Anschließend wurde abfiltriert und der Salzrückstand mit Aceton nachgewaschen. In einer Probe der Salzmischung wurde der Chloridgehalt bestimmt. Daraus wurde ein 5%iger Umsatz errechnet.

### Patentansprüche:

1. Verfahren zur Herstellung von Glycid aus Glycerinmonochlorhydrin durch Chlorwasserstoffabspaltung mittels alkalisch wirkender Mittel, dadurch gekennzeichnet, daß man als alkalisch wirkendes Mittel trockenes Kaliumcarbonat verwendet und in Gegenwart eines indifferenten Lösungsmittels von hoher Dielektrizitätskonstante arbeitet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von etwa 40 bis 120°C, insbesondere etwa 40 und 80°C, durchführt.

3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als indifferentes Lösungs-

5

mittel Aceton und/oder Methylenchlorid verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß auf 1 Mol Glycerinmonochlorhydrin wenigstens 1 Mol, insbesondere wenigstens 1,2 Mol, Kaliumcarbonat eingesetzt wird.